

Твердофазно-спектрофотометрическое определение нитритов в воде с использованием реактива Грисса и сафранина, иммобилизованных в полиметакрилатной матрице

Н.А. Гавриленко¹, Н.В. Саранчина^{2*}, А.В. Суханов¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36

*Адрес для переписки: Саранчина Надежда Васильевна, E-Mail: saranchina@mail.tsu.ru

Поступила в редакцию 2 июля 2015 г., после исправления – 4 сентября 2015 г.

В данной статье представлены твердофазно-спектрофотометрические методики определения нитритов с использованием сафранина и реактива Грисса, иммобилизованных в прозрачной полиметакрилатной матрице. Предложенные методики основаны на взаимодействии иммобилизованных в матрице реагентов с нитрит-ионами в анализируемом растворе и образовании в твердой фазе окрашенного азосоединения с максимумом поглощения 490 нм при использовании реактива Грисса или уменьшении поглощения при 530 нм в случае применения сафранина. Найдены оптимальные условия для определения нитрит-ионов реагентами, иммобилизованными в полиметакрилатной матрице, исследовано мешающее влияние широкого круга посторонних ионов, а также гуминовых кислот, присутствующих в анализируемом растворе, и оценены аналитические характеристики разработанных методик. В качестве оптимальных условий взаимодействия нитритов с иммобилизованным в матрице реактивом Грисса выбрано время контакта 15 мин при pH = 1. Взаимодействие нитрит-ионов с сафранином в полиметакрилатной матрице протекает в сильноокислых средах (pH ~ 0) в течение 5 мин. В предложенных условиях диапазон определяемого содержания нитритов составляет от 1.0 до 3.0 мг/л с пределом обнаружения, рассчитанным по 3s-критерию, 0.9 мг/л и от 1.0 до 5.0 мг/л с пределом обнаружения 0.5 мг/л при использовании иммобилизованных в матрице реактива Грисса и сафранина соответственно. Разработанные твердофазно-спектрофотометрические методики были успешно применены для определения нитритов в питьевой и минеральной воде, являются простыми, недорогими и нетоксичными, выполнимы с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования.

Ключевые слова: нитриты, полиметакрилатная матрица, иммобилизованные реагенты, твердофазная спектрофотометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 3, pp. 252-258

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.004

Solid phase spectrophotometric determination of nitrite in water using Griess reagent and safranin immobilized in a polymethacrylate matrix

N.A. Gavrilenko¹, N.V. Saranchina^{2*}, A.V. Sukhanov¹

¹Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «National Research Tomsk Polytechnic University» pr. Lenina, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «National Research Tomsk State University» pr. Lenina, 36, 634050, Tomsk, Russian Federation

*Corresponding author: Nadezhda V. Saranchina, E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Submitted 2 July 2015, received in revised form – 4 September, 2015.

This paper presents a solid phase spectrophotometric method for the nitrite determination with safranin and Griess reagent immobilized in a transparent polymethacrylate matrix. The proposed method is based on the interaction between the nitrites in water with reagents immobilized into the matrix and the formation of azocompound in the solid phase. The use of the Griess reagent leads to the formation of the azocolored

compound with an absorption maximum at 490 nm. In the case of using safranin the decrease in absorbance at 530 nm is observed. The optimal conditions for the nitrite determination and interference from foreign ions were studied and the analytical performance characteristics of the developed method were estimated. The optimized conditions gave the response time of 15 min and pH = 1 for when using the Griess reagent. Nitrite interacts with safranin in polymethacrylate matrix in strongly acidic media (pH ~ 0) for 5 min. Under these experimental conditions the ranges of determined concentrations are 1.0-3.0 mg/L with 3s detection limit of 0.9 mg/L and 1.0-5.0 mg/L with the limit of detection of 0.5 mg/L when using immobilized in matrix Griess reagent and safranin respectively. The proposed methods were successfully applied to the determination of nitrites in drinking and mineral water. These methods are simple, inexpensive, non-toxic, and fast and use only the conventional instrumentation.

Keywords: nitrite, polymethacrylate matrix, immobilized reagents, solid-phase spectrophotometry.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрит-ионы требуют строгого контроля их содержания в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, а также в водах различного назначения, в которых, как правило, избыточное содержание нитритов связано с источниками загрязнения промышленного и сельскохозяйственного происхождения. Для определения нитритов широко используют спектрофотометрические методы. В большинстве случаев определение основано на синтезе азокрасителей, получаемых диазотированием первичных ароматических аминов с участием нитритов и последующим сочетанием диазония с аминами или фенолами [1]. К настоящему времени предложено множество реагентов для спектрофотометрического определения нитрит-ионов по реакциям диазотирования и азосочетания, из которых наиболее широко используют реактив Грисса [2-5]. Основной проблемой определения нитритов, основанного на реакции образования азосоединения, является длительность анализа из-за двухстадийности процесса, токсичность реактивов и низкая устойчивость большинства компонентов, используемых в качестве диазосоставляющей, что затрудняет приготовление и хранение растворов реагентов. Одним из способов повышения устойчивости реагентов является их иммобилизация на твердый носитель. Кроме того, это дает возможность повысить чувствительность определения, снизить мешающее влияние сопутствующих элементов, присутствующих в объекте анализа, автоматизировать процесс определения. Использование твердых носителей с иммобилизованными реагентами также позволяет разработать на их основе простые, дешевые, не требующие лабораторного оборудования методы для экспрессного определения веществ, в том числе и нитритов [6]. В настоящее время существует широкий выбор твердых носителей для иммобилизации реагентов и проведения реакции, наибольший интерес из которых представляют оптически прозрачные носители. Прозрачность и отсутствие собственной окраски носителя реагентов облегчает визуальную и инструментальную оценку изменения окраски носителя после его контакта с определяемым веществом. В частности, для определения нитритов с использованием иммобилизованных реагентов в различных объектах окружающей среды и

пищевых продуктах в качестве носителей реагентов показана применимость целлюлозных мембран [7-9], полиуретана [10], нафтона [11], золь-гель матрицы [12], желатинового геля [13].

Настоящая работа посвящена изучению возможности твердофазного спектрофотометрического определения нитрит-ионов с использованием стандартного фотометрического реагента (реактива Грисса) и сафранина, иммобилизованных в оптически прозрачной полиметакрилатной матрице.

Экспериментальная часть

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной 0.60 ± 0.04 мм получали радикальной блочной полимеризацией по методике [14]. Из исходного образца вырезали пластины размером 6.0×8.0 мм массой около 0.05 г. Головной раствор с содержанием нитрит-ионов 1 мг/см^3 готовили в соответствии с ГОСТ 4212-76 [15]. Рабочие растворы с меньшим содержанием нитрит-ионов готовили разбавлением данного раствора в дистиллированной воде. Головной 0.02 % раствор сафранина готовили растворением точной навески реагента в бидистиллированной воде, рабочий раствор сафранина готовили разбавлением головного раствора в дистиллированной воде в день эксперимента. Головные растворы реагентов, необходимых для приготовления реактива Грисса, готовили следующим образом: водный 1 % раствор сульфаниловой кислоты получали растворением навески в дистиллированной воде; водный 0.01 % раствор 1-нафтиламина получали растворением точной навески массой 0.01 г в горячей дистиллированной воде и кипятили в течение 15 минут, охлаждали, переносили в мерную колбу емкостью 100 мл, затем добавляли 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реактив Грисса готовили смешением 2.5 мл раствора сульфаниловой кислоты и 2.5 мл раствора 1-нафтиламина и доводили дистиллированной водой до метки в мерной колбе емкостью 50 мл в день эксперимента.

В работе использовали ГСО с концентрацией ионов F^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Co(II) , Cd(II) , Zn(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Al(III) , Mg(II) , Ca(II) , Mn(II) 1 мг/см^3 . Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением головных растворов дистиллированной водой в день эксперимента.

Также в работе использовался раствор гуминовых кислот с концентрацией 1 мг/см³, приготовленный растворением навески в дистиллированной воде.

Необходимое значение pH растворов создавали хлороводородной кислотой. Для контроля pH растворов использовали иономер И-160. Все измерения проводили при температуре 22 ± 3 °С. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и применялись без дополнительной очистки.

Иммобилизацию реактива Грисса в полиметакрилатную матрицу проводили из раствора в статическом режиме в течение 10-30 минут, иммобилизацию сафранина – в течение 15-60 с.

Взаимодействие нитритов с реагентами, иммобилизованными в полиметакрилатной матрице, изучали в статических условиях. Для этого матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в 50 мл раствора нитрит-ионов с различной концентрацией и значением pH, перемешивали в течение 5-60 минут на универсальном вибромеханическом смесителе WU-4 со скоростью перемешивания 150 ± 10 об./минуту и регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность A в максимуме полосы поглощения.

Спектры поглощения и оптические плотности полиметакрилатной матрицы измеряли с помощью спектрофотометров Shimadzu UV mini – 1240 и Spekol 21. Для этого образцы полиметакрилатных матриц помещали в стеклянную кювету с длиной оптического пути 0.1 см. Оптические характеристики полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами после контакта с раствором нитритов измеряли относительно немодифицированной полиметакрилатной матрицы.

Результаты и их обсуждение

Реактив Грисса широко используется для спектрофотометрического определения нитритов. Реакция взаимодействия нитритов с реагентом Грисса протекает в две стадии с образованием интенсивно окрашенного азосоединения.

Полиметакрилатная матрица после процесса иммобилизации реактива Грисса остается прозрачной и неокрашенной. Матрица с иммобилизованным реагентом при взаимодействии с раствором нитритов изменяет окраску в зависимости от pH анализируемого раствора. На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты исследования влияния pH раствора нитритов на цвет и максимум полосы

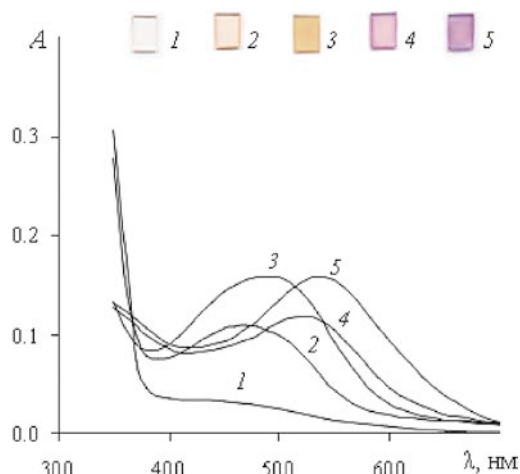


Рис. 1. Спектры поглощения азокрасителя в полиметакрилатной матрице и образцы матриц с иммобилизованным реагентом Грисса после контакта с раствором нитритов при значениях pH: 1 – 3, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0.2, 5 – 0

поглощения азокрасителя, образующегося в полиметакрилатной матрице. Наиболее интенсивно окрашиваются пластины, полученные при значениях pH = 0 и 1 растворов нитритов. Однако, как показали дальнейшие исследования, после контакта матриц с иммобилизованным реагентом Грисса с раствором нитрит-ионов при значениях pH ~ 0 с течением времени происходит разрушение азокрасителя, образующегося в полиметакрилатной матрице, и пластины обесцвечиваются. Поэтому для дальнейших исследований выбрано значение pH растворов нитритов равное 1 и в качестве аналитического сигнала – оптическая плотность при длине волны 490 нм.

В работе исследовано влияние времени иммобилизации на аналитический сигнал. Установлено, что с увеличением времени контакта полиметакрилатной матрицы с раствором реагента увеличивается и аналитический сигнал после контакта матриц с раствором нитритов и становится постоянным при времени иммобилизации в интервале времени от 10 до 30 минут. Поэтому во всех дальнейших экспериментах устанавливали время иммобилизации 10 минут.

При изучении зависимости аналитического сигнала от времени контакта полиметакрилатной матрицы с анализируемым раствором в интервале от 5 до 60 минут установлено, что длительный контакт матрицы с раствором нитритов в течение

Таблица 1

Цвет и максимум поглощения азокрасителя, образующегося в полиметакрилатной матрице, от значения pH раствора нитритов

Значение pH раствора нитритов	Цвет азокрасителя в матрице	λ_{\max} , нм
0	фиолетовый	535
0.2	розово-фиолетовый	520
1	красно-оранжевый	490
2	оранжевый	470
3	–	–

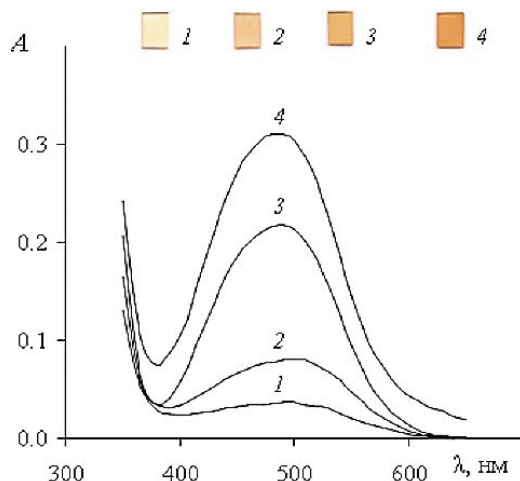


Рис. 2. Спектры поглощения азокрасителя в полиметакрилатной матрице и образцы матриц с иммобилизованным реактивом Грисса после контакта с раствором нитритов различной концентрации, мг/л: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 3 – 5; $t_{\text{конт}} = 15$ минут; pH = 1

40 и более минут способствует уменьшению окраски матрицы, вероятно, это связано с разрушением образующегося в матрице азокрасителя. В качестве оптимального времени взаимодействия матрицы с анализируемым раствором при определении нитритов иммобилизованным реактивом Грисса выбрано время контакта 15 минут. На рис. 2 представлены спектры поглощения азокрасителя, образующегося в полиметакрилатной матрице, в выбранных условиях взаимодействия нитрит-ионов с реактивом Грисса, в зависимости от концентрации нитрит-ионов в растворе.

В данной работе с целью повышения экспрессности определения нитритов исследована возможность применения сафранина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице, поскольку реакция диазотирования с использованием данного реагента протекает в одну стадию [7]. Полиметакрилатная

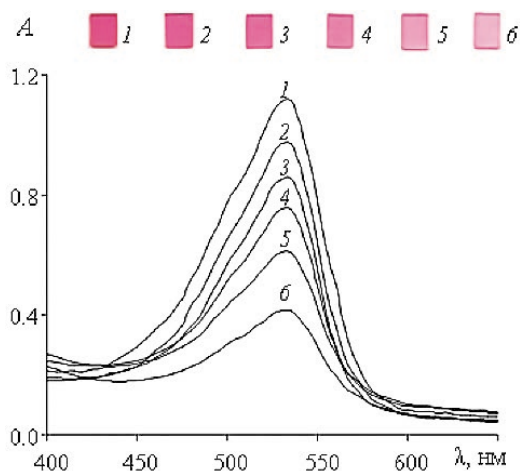


Рис. 3. Спектры поглощения сафранина в полиметакрилатной матрице и образцы матриц с иммобилизованным сафранином после контакта с раствором нитритов различной концентрации, мг/л: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 3 – 3, 3 – 4, 5 – 5; $t_{\text{конт}} = 5$ минут; pH = 0

матрица после контакта с раствором сафранина окрашивается в малиновый цвет, в спектре поглощения появляется максимум при длине волны 530 нм. В результате взаимодействия сафранина, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу, с раствором нитритов наблюдается уменьшение интенсивности малиновой окраски, что сопровождается снижением поглощения реагента пропорционально увеличению концентрации нитритов в растворе (рис. 3). За аналитический сигнал выбрана оптическая плотность при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения реагента в полиметакрилатной матрице.

Условия иммобилизации реагента в полиметакрилатную матрицу подобраны в результате изучения влияния концентрации сафранина и времени контакта матрицы с раствором реагента на величину аналитического сигнала. Установлено, что наибольший аналитический сигнал достигается при проведении иммобилизации реагента в матрицу из 0.01 % раствора сафранина в течение 15 с.

Реакция взаимодействия нитрит-ионов с сафранином протекает в кислых средах, в связи с этим было исследовано влияние содержания кислоты в анализируемом растворе в диапазоне от 0.25 до 5.0 моль/л на аналитический сигнал в присутствии и отсутствии нитрит-ионов в растворе. Наибольшая разница в аналитическом сигнале наблюдается при проведении реакции в растворе с содержанием кислоты от 2.5 моль/л. В связи с этим, в дальнейшей работе исследование взаимодействия иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу сафранина с нитрит-ионами проводили в растворе с содержанием хлороводородной кислоты 2.5 моль/л.

Время контакта полиметакрилатной матрицы с анализируемым раствором влияет на ее оптическую плотность и определяет интервал линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации нитритов в анализируемом растворе. В работе рассмотрено взаимодействие матрицы с аналитом в течение 5 и 15 минут. Несмотря на повышение чувствительности определения нитрит-ионов, с увеличением времени контакта происходит уменьшение диапазона линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации нитритов в растворе. При контакте матрицы с анализируемым раствором в течение 5 минут диапазон определяемого содержания (ДОС) нитритов составляет 1.0–5.0 мг/л, при увеличении времени взаимодействия до 15 минут верхняя граница ДОС уменьшается до 3.0 мг/л. В связи с этим выбрано время контакта 5 минут, что, в свою очередь, значительно повышает экспрессность определения нитритов.

На основании проведенных исследований разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения нитритов.

Методика определения нитритов с использованием реактива Грисса, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице. В 50

Таблица 2

Сравнение аналитических характеристик методик твердофазно-спектрофотометрического определения нитритов реагентами, иммобилизованными в полиметакрилатной матрице

Реагент	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/л	ПО, мг/л	Время контакта, мин
Сафранин	$A_{530} = 1.22 - 0.21 \cdot c_{\text{NO}_2^-}$	0.996	1.0 – 5.0	0.5	5
Реактив Грисса	$A_{490} = 0.06 + 0.07 \cdot c_{\text{NO}_2^-}$	0.995	1.0 – 3.0	0.9	15

Примечания: ДОС – диапазон определяемого содержания; ПО – предел обнаружения, рассчитанный по 3s – критерию

мл анализируемого раствора с содержанием нитритов 0.05-0.15 мг добавляли 0.4 мл $\text{HCl}_{\text{конц}}$, помещали пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным реагентом, перемешивали в течение 15 минут, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 490 нм. Содержание нитритов находили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях.

Методика определения нитритов с использованием сафранина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице. В 50 мл анализируемого раствора с содержанием нитритов 0.05-0.25 мг добавляли 10 мл $\text{HCl}_{\text{конц}}$, помещали пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным сафранином, перемешивали в течение 5 минут, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 530 нм. Содержание нитритов находили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях.

В табл. 2 представлены аналитические характеристики методик твердофазно-спектрофотометрического определения нитрит-ионов реагентами, иммобилизованными в полиметакрилатной матрице. Видно, что использование сафранина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице, позволяет проводить экспрессное определение нитритов в более широком диапазоне определяемых концентраций с наименьшим пределом обнаружения.

В работе было исследовано мешающее влияние широкого круга катионов NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} , анионов F^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и гуминовых кислот на определение нитритов. Селективность оценивали при постоянной концентрации нитритов и переменной концентрации изучаемого сопутствующего компонента, введенного в анализируемый раствор на уровне ПДК для питьевых вод в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-01. Относительное отклонение аналитического сигнала в присутствии постороннего компонента рассчитывали по формуле $\delta(\%) = [(A_i - A) / A] \cdot 100$, где A и A_i – оптическая плотность полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным сафранином или реактивом Грисса после контакта с раствором нитритов в отсутствие и в присутствии постороннего компонента соответственно. Относи-

тельное отклонение более 5 % наблюдается при введении в анализируемый раствор NH_4^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , SO_4^{2-} в случае использования полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным сафранином и Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} при использовании реактива Грисса. Остальные компоненты, введенные в раствор, в том числе и гуминовые кислоты в сопоставимых с нитрит-ионами концентрациях, не оказывают мешающего влияния на определение нитритов. Мешающее действие Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Fe^{3+} можно устранить введением в анализируемый раствор 100-кратного избытка двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, SO_4^{2-} введением 10-кратного избытка ионов Ba^{2+} . Мешающее влияние Cu^{2+} и NH_4^+ устраняется путем связывания ионов в аммиакат меди(II), при этом соотношение $\text{Cu}^{2+}:\text{NH}_4^+$ в анализируемом растворе должно составлять 1:50 и 20:1 соответственно. Проведенные эксперименты показали, что при введении в анализируемый раствор маскирующих агентов погрешность определения нитритов в присутствии мешающих компонентов не превышает $\pm 5-6\%$.

Разработанные методики апробировали при анализе питьевых вод на содержание нитритов. Для анализа отбирали 25 мл воды и поступали согласно методикам определения или выполняли определение по методу добавок для исключения мультипликативных систематических погрешностей, связанных с влиянием посторонних компонентов, присутствующих в анализируемых объектах. Метод добавок опробован при определении нитритов сафранином, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Использован графический вариант метода добавок с 2-3 добавками различной величины. Для этого анализируемый раствор 25.0 мл с содержанием нитритов 0.025-0.075 мг внесли в колбу вместимостью 50.0 мл, добавляли 10 мл $\text{HCl}_{\text{конц}}$ и разбавляли дистиллированной водой до метки. Так же готовили растворы в других колбах, куда дополнительно вводили 0.5, 1.0 и 1.5 мл рабочего раствора нитритов с концентрацией 100 мг/л. В растворы помещали пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным сафранином и перемешивали в течение 5 минут, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 530 нм. Содержание нитрит-ионов определяли графическим способом.

Таблица 3

Результаты определения нитритов в реальных объектах ($n = 3$; $P = 0.95$)

Реагент	Объект	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	σ , %	s_r , %
Сафранин	Водопроводная вода	3.00	2.91 ± 0.24	-3.0	4.4
Реактив Грисса			2.6 ± 0.8	-13	16
Сафранин	Минеральная вода «Касмалинская»	2.00	2.10 ± 0.17	5.2	5.9
	Минеральная вода «Серебряный ключ»	1.00	0.89 ± 0.17	-11	17

Результаты определения нитритов представлены в табл. 3. Правильность разработанных методик оценивали по результатам определения добавок нитрит-ионов в пробах питьевых и минеральных вод. Для оценки правильности использовали величину (σ), представляющую собой выраженное в процентах отношение разности между найденным (среднее значение) и введенным содержанием добавки к введенному значению. Прецизионность показана в виде среднего квадратического отклонения результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости (s_r). Представленные результаты свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемых методик определения нитрит-ионов.

Заключение

Показана возможность использования полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами для твердофазно-спектрофотометрического определения 1.0-3.0 мг/л нитритов с пределом обнаружения 0.9 мг/л и 1.0-5.0 мг/л нитритов с пределом обнаружения 0.5 мг/л при использовании реактива Грисса и сафранина соответственно. Предложенные методики определения нитритов отличаются простотой выполнения, показана их применимость к анализу питьевых и минеральных вод.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (№ государственной регистрации 114051370021) по проекту № 1432.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education of the Russian Federation (№ state registration 114051370021) for the project number 1432.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.
2. Multiparametric automated system for sulfate, nitrite and nitrate monitoring in drinking water and wastewater based on sequential injection analysis / A. Ayala [et al.] // Microchem. J. 2012. V. 100. P. 55-60.

3. Multi-pumping flow system for the determination of nitrite and nitrate in water samples / C. Pons [et al.] // Microchim. Acta. 2008. V. 161. P. 73-79.
4. Automated simultaneous monitoring of nitrate and nitrite in surface water by sequential injection analysis / Z. Legnerova [et al.] // Water Research. 2002. V. 36. P. 2777-2783.
5. Булатов А.В., Ивасенко П.А., Москвин Л.Н. Циклическое инжекционное фотометрическое определение нитрит- и нитрат-ионов в водных средах при их совместном присутствии // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 8. С. 833-837.
6. Smartphone-Based Simultaneous pH and Nitrite Colorimetric Determination for Paper Microfluidic Devices / N. Lopez-Ruiz [et al.] // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 9554-9562.
7. Ensafi A.A., Kazemzadeh A. Monitoring nitrite with optical sensing films // Microchemical Jour. 2002. V. 72. P. 193-199.
8. A Dip-and-Read Test Strip for the Determination of Nitrite in Food Samples for the Field Screening / Y. Fang [et al.] // Analytical Letters. 2005. V. 38. P. 1803-1811.
9. Ensafi A.A., Amini M. A highly selective optical sensor for catalytic determination of ultra-trace amounts of nitrite in water and foods based on brilliant cresyl blue as a sensing reagent // Sensors and Actuators B. 2010. V. 147. P. 61-66.
10. Abbas M.N., Mostafa G.A. Determination of traces of nitrite and nitrate in water by solid phase spectrophotometry // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 410. P. 185-192.
11. Test strip for determination of nitrite in water / L.F. Capitan-Vallvey [et al.] // Anal Bioanal Chem. 2002. V. 373. P. 289-294.
12. Development of a dual-analyte fluorescent sensor for the determination of bioactive nitrite and selenite in water samples / M. J. Martinez-Tome [et al.] // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2010. V. 51. P. 484-489.
13. Шереметьев С.В., Кузнецов В.В. Реакции синтеза азокрасителей в отвержденном желатиновом геле и их аналитическое применение при определении нитритов // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 4. С. 357-363.
14. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Пат. 2272284 Рос. Федерация; № 2004125304/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006. Бюл. № 8. 9 с.
15. ГОСТ 4212-76. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 22 с.

REFERENCES

1. Babko A.K., Pilipenko A.T. *Fotometricheskii analiz. Metody opredeleniia nemetallov* [Photometric Analysis. Methods for determination of nonmetals]. Moscow, Chemistry Publ., 1974. 360 p. (in Russian).
2. Ayala A., Leal L. O., Ferrer L., Cerda V. Multiparametric automated system for sulfate, nitrite and nitrate monitoring in drinking water and wastewater based on sequential injection analysis. *Microchem. J.*, 2012, vol. 100, pp. 55-60. doi: 10.1016/j.microc.2011.09.004.
3. Pons C., Santos J., Lima J., Forteza R., Cerda V. Multipumping flow system for the determination of nitrite and nitrate in water samples. *Microchim Acta.*, 2008, vol. 161, pp. 73-79. doi: 10.1007/s00604-007-0822-z.
4. Legnerova Z., Solich P., Sklenarova H., Satinsky D., Karlicek R. Automated simultaneous monitoring of nitrate and nitrite in surface water by sequential injection analysis. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 2777-2783. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00513-9.
5. Bulatov A.V., Ivashenko P.A., Moskvina L.N. [Simultaneous stepwise injection-photometric determination of nitrite and nitrate ions in aqueous media]. *Zhurn. analit. khim.*, 2010, vol. 65, no. 8, pp. 833-837 (in Russian). [*J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no. 8, pp. 816-819]. doi: 10.1134/S1061934810080095.
6. Lopez-Ruiz N., Curto V.F., Erenas M.M., Benito-Lopez F., Diamond D., Palma A.J., Capitán-Vallvey L.F. Smartphone-Based Simultaneous pH and Nitrite Colorimetric Determination for Paper Microfluidic Devices // *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, pp. 9554-9562. doi: 10.1021/ac5019205.
7. Ensafi A.A., Kazemzadeh A. Monitoring nitrite with optical sensing films // *Microchemical Jour.*, 2002, vol. 72, pp. 193-199. doi: 10.1016/S0026-265X(02)00035-8.
8. Fang Y., Gao Z., Yan S., Wang H., Zhou H. A Dip-and-Read Test Strip for the Determination of Nitrite in Food Samples for the Field Screening // *Analytical Letters*, 2005, vol. 38, pp. 1803-1811. doi: 10.1080/00032710500210618.
9. Ensafi A.A., Amini M. A highly selective optical sensor for catalytic determination of ultra-trace amounts of nitrite in water and foods based on brilliant cresyl blue as a sensing reagent // *Sensors and Actuators B*, 2010, vol. 147, pp. 61-66. doi: 10.1016/j.snb.2010.03.2014.
10. Abbas M.N., Mostafa G.A. Determination of traces of nitrite and nitrate in water by solid phase spectrophotometry // *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 410, pp. 185-192. doi: 10.1016/S0003-2670(00)00736-4.
11. Capitán-Vallvey L.F., Avidad R., Fernández-Ramos M.D., Ariza-Avidad A., Arroyo E. Test strip for determination of nitrite in water // *Anal Bioanal Chem.*, 2002, vol. 373, pp. 289-294. doi: 10.1007/s00216-002-1320-0.
12. Martínez-Tomé M.J., Esquembre R., Mallavia R., Mateo C.R. Development of a dual-analyte fluorescent sensor for the determination of bioactive nitrite and selenite in water samples // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2010, vol. 51, pp. 484-489. doi: 10.1016/j.jpba.2009.02.016.
13. Sheremet'ev S.V., Kuznetsov V.V. [Reactions of the Synthesis in Solidified Gelatin Gel and Their Analytical Application in the Determination of Nitrites]. *Zhurn. analit. khim.*, 2007, vol. 62, no. 4, pp. 357-363 (in Russian). [*J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 4, pp. 357-363]. doi: 10.1134/S1061934807040041.
14. Gavrilenko N.A., et al. Indikatoryi chuvstvitel'nyi material dlia opredeleniia mikrokolichestv veshchestv [Indicating sensitive material for determination of trace substances]. Patent RF, no. 2272284, 2006. (in Russian).
15. GOST 4212-76. *Reaktivy. Metody prigotovleniia rastvorov dlia kolorimetriceskogo i nefelometriceskogo analiza*. [State Standard 4212-76. Reagents. Methods for the preparation of solutions for the colorimetric and nephelometric analysis]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 22 p. (in Russian).